

Synthèse d'un complexe organométallique

L'allénylidène $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]^+\text{,PF}_6^-$

Stéphane Rigaut, Daniel Touchard et Muriel Hissler

Summary Organometallic synthesis, using standard Schlenk techniques, and characterization of an allenylidene ruthenium complex.

Mots-clés **Complexe organométallique, allénylidène, synthèse, atmosphère inerte, caractérisation.**

Key-words **Organometallic complex, allenylidene, synthesis, inert atmosphere, characterization.**

L'enseignement expérimental que nous décrivons est actuellement proposé aux étudiants de maîtrise de chimie de l'Université de Rennes 1, dans le cadre des travaux pratiques de chimie organométallique. La réaction utilisée est issue des recherches que nous effectuons au laboratoire. D'une façon générale, nous pensons que ce type de travail expérimental connecté à la recherche, favorisant la réflexion et les échanges, doit être développé à ce niveau d'études. La séance se déroule sur une journée complète. Elle présente de multiples points forts :

- Illustrer une chimie organométallique en pleine expansion (et pourtant assez peu représentée dans les universités), le type de complexe utilisé faisant actuellement l'objet de nombreuses études [1-6].
- Familiariser les étudiants aux méthodes de travail en atmosphère contrôlée (techniques de Schlenk), méthodes par ailleurs de plus en plus utilisées en chimie organique.
- Donner la possibilité d'utiliser plusieurs types de caractérisations : les spectroscopies RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, UV-visible et la voltampérométrie cyclique.
- Lors de la séance, laisser du temps aux étudiants pour appréhender la manipulation dans son ensemble (mécanisme, purification, études spectroscopiques...) et ainsi favoriser les échanges étudiants/enseignants.
- Le produit obtenu peut être un point de départ pour d'autres manipulations [5-6].

La synthèse de l'allénylidène $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]^+\text{,PF}_6^-$ (dppe : $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) s'effectue à l'aide d'une rampe « vide/argon » (figure 1) et utilise de petites quantités de réactifs (200 mg) afin d'apprendre aux étudiants à manipuler de faibles masses, mais aussi pour des raisons évidentes d'économie. Le réactif et le produit sont particulièrement stables et ainsi bien adaptés à une manipulation destinée à des organométalliciens débutants. La réaction est quantitative et le produit synthétisé généralement pur. Toutefois, il est possible d'utiliser une partie de l'allénylidène obtenu pour illustrer la technique de cristallisation en deux phases (environ

20 heures de diffusion). En effet, la stabilité du complexe permet d'attendre plusieurs jours le traitement (séance suivante). Notons que le précurseur $cis\text{-}[\text{Cl}_2(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}]$ pourra être facilement préparé par l'enseignant à l'échelle de plusieurs grammes.

Le complexe est caractérisé à l'aide de diverses techniques : RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, UV-visible, voltampérométrie cyclique. Selon les orientations pédagogiques, le temps imparti et les moyens techniques, un certain nombre d'analyses pourra être réalisé lors de la séance.

Durant la période d'agitation, des données spectroscopiques préenregistrées sont remises aux étudiants. Afin de renforcer « l'esprit recherche » dans lequel est conduit la séance, un court travail bibliographique consistant à décrire la synthèse simple d'un complexe organométallique à partir de produits commerciaux peut aussi leur être confié.

Introduction

Les métaux de transition permettent de stabiliser des espèces carbéniques très réactives telles que : $(\text{C})_n=\text{CR}_2$. Les complexes organométalliques cumulénylidènes résultants $[\text{M}]=(\text{C})_n=\text{CR}_2$ sont des composés actuellement très

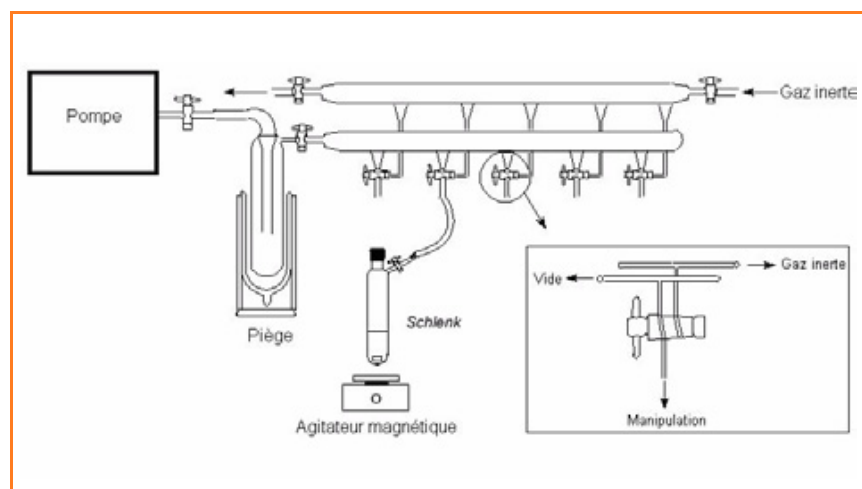


Figure 1.

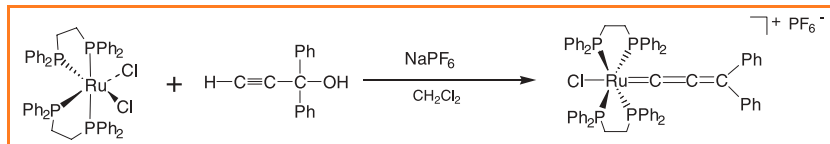


Figure 2 - Synthèse de l'allénylidène $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]^+\text{,PF}_6^-$.

étudiés [1]. En effet, ils présentent de nombreuses applications en catalyse [2] et sont très prometteurs dans le domaine de l'électronique moléculaire [3] et l'élaboration de capteurs chimiques [4]. Nous allons étudier plus particulièrement le complexe allénylidène ($n = 2$) du ruthénium $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]^+\text{,PF}_6^-$ (dppe : $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) qui est un carbène de Fischer (ligand de type L) [5]. A l'aide des groupements dppe très encombrants (présence des phényles), le greffon $[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}]^+$ riche en électrons offre à la chaîne carbonée une grande protection à la fois stérique et électronique et de ce fait, une stabilité exceptionnelle pour ce type de composés. Ainsi, la chaîne n'est pas sensible à l'attaque de nucléophiles neutres et seul le carbone en position γ du ruthénium est l'objet d'attaques par des nucléophiles puissants (MeO^- , $\text{H}^+\dots$).

La réaction

La synthèse se fait par activation d'un alcool propargylique (figure 2). Elle est effectuée à température ambiante, dans le dichlorométhane, à partir du précurseur $cis\text{-}[\text{Cl}_2(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}]$ en présence d'un sel non coordonnant et de l'alcool approprié (1,1-diphényl-prop-2-yne-1-ol) [5a].

Partie expérimentale

Préparation de l'allénylidène $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2]^+\text{,PF}_6^-$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté, introduire 200 mg (0,2 mmole) de $cis\text{-}[\text{Cl}_2(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}]$, 67 mg (0,4 mmole) de NaPF_6 (rapidement pesé) et 84 mg (0,4 mmole) de 1,1-diphényl-prop-2-yne-1-ol (figure 1). Désaérer les solides sous le vide de la pompe et introduire 10 mL de CH_2Cl_2 saturé en azote à l'aide d'une seringue.

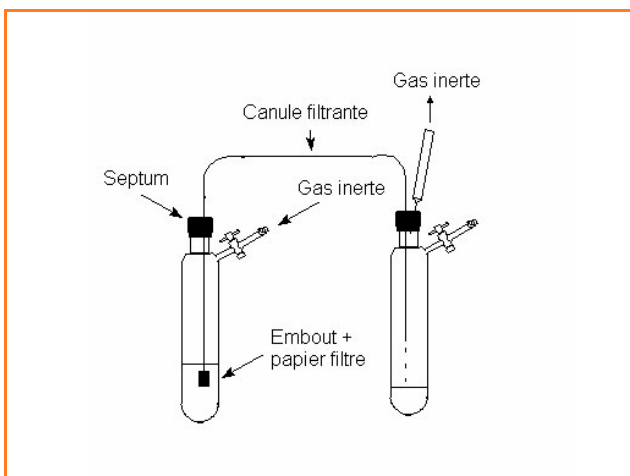


Figure 3.

solution initialement jaune vire rapidement au rouge. Elle est agitée durant 4 heures à température ambiante. La solution rouge intense obtenue est décantée puis filtrée dans un autre tube de Schlenk avec une canule équipée d'un embout muni d'un papier filtre (figure 3). Le solvant est évaporé sous le vide de la pompe et le solide résultant est lavé avec de l'éther saturé en azote (2 x 20 mL) en grattant les parois du tube avec une spatule. Après élimination du solvant avec une canule et séchage sous vide, une fine poudre rouge, stable à l'air, est récupérée (figure 4).



Figure 4.

Cristallisation en deux phases (CH_2Cl_2 /pentane)

Le solide est dissout sous atmosphère inerte dans 10 mL de CH_2Cl_2 (solvant fort) désaéré, puis la solution est filtrée dans un autre tube de Schlenk avec une canule filtrante. A l'aide d'une seringue, 20 mL de pentane (solvant faible) désaéré sont ajoutés goutte à goutte le long de la paroi du tube afin de déposer lentement la couche de pentane sur la solution de CH_2Cl_2 et obtenir ainsi deux phases pouvant diffuser lentement l'une dans l'autre. La diffusion est complète après une quinzaine d'heures et l'allénylidène est récupéré sous forme de fins cristaux rouges après filtration (la solution reste légèrement colorée).

Caractérisations

Tracer les spectres IR, UV-vis (CH_2Cl_2 , 10^{-4} mol.L $^{-1}$) ou RMN (CDCl_3) ^1H , ^{31}P , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (voir figure 5).

Éventuellement, effectuer l'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique entre 0 et -1,5 V en utilisant le ferrocène comme référence interne (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 mol.L $^{-1}$).

Questions posées aux étudiants

Les réponses seront trouvées ci-dessous et dans les références [5a] et [5b].

1) Interpréter les spectres RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, UV-vis et la voltampérométrie cyclique. Pourquoi, dans le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, les groupements dppe donnent seulement un signal singulet ? Quelle peut être l'allure du spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du précurseur $cis\text{-}[\text{Cl}_2(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}]$?

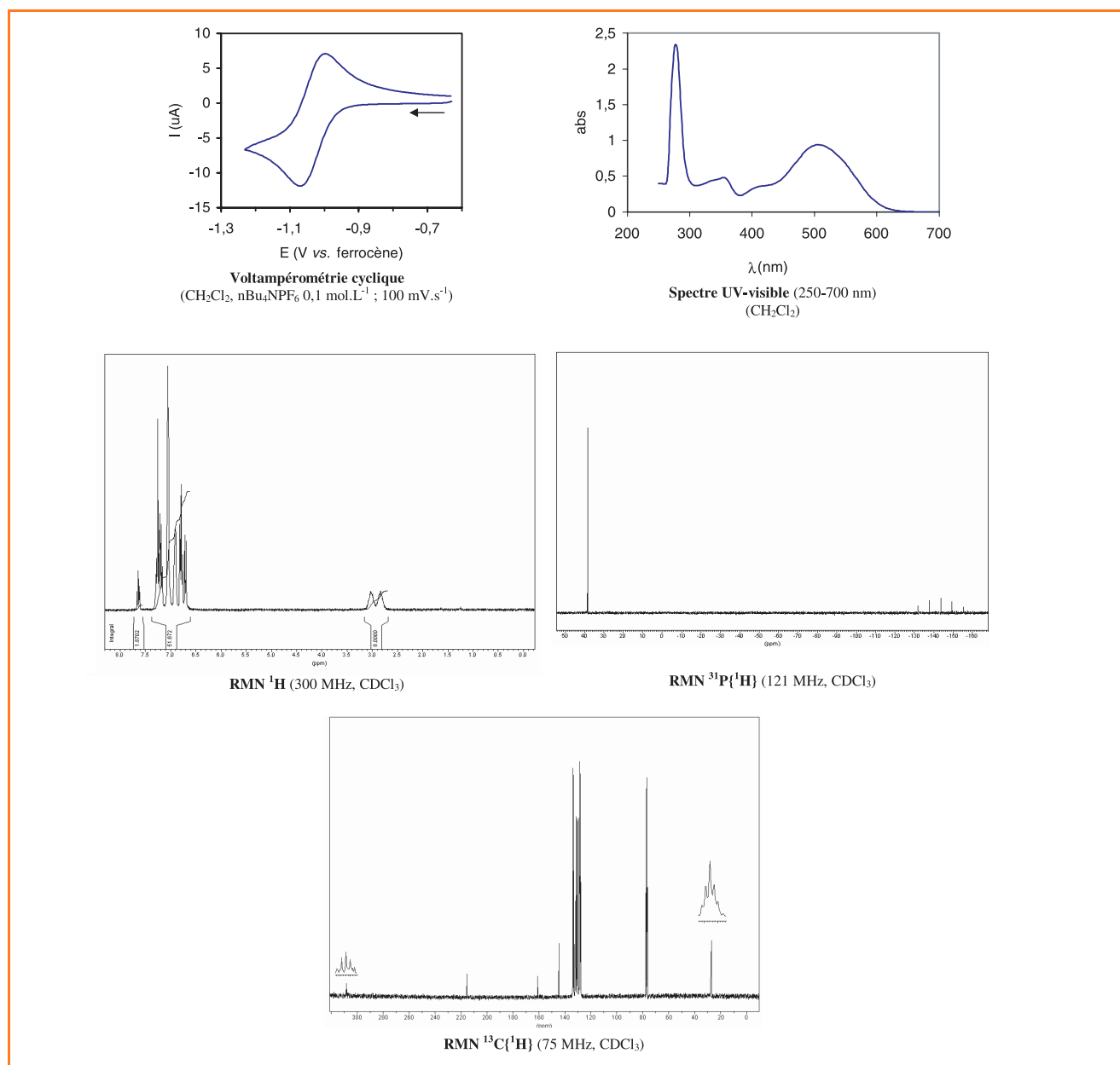


Figure 5 - Caractérisation de l'allénylidène $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}^{\text{II}}=\text{C}=\text{C}=\text{zPh}_2]^+\text{,PF}_6^-$.

- Sur le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, pourquoi le signal correspondant au carbone α de la chaîne carbonée est un multiplet ?
 2) Combien d'électrons de valence possède le ruthénium ? Quel est son degré d'oxydation ?
 3) Détailler le mécanisme de la réaction. Pourquoi utiliser un sel non coordiant ? Quel est le rôle de chacun des solvants utilisés ?
 4) Déterminer le rendement de la réaction.

Résultats

Masse moyenne de produit brut obtenu : 215 mg (85 %).
 Masse moyenne de cristaux obtenus : 180 mg (71 %).
 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) : δ 38,2 (s, PPh_2) ; -143,6 (sept., PF_6 , $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz).
 RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 7,68-6,62 (m, 50H, Ph) ; 3,02 (s, 4H, CH_2) ; 2,83 (m, 4H, CH_2).
 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, (75 MHz, CDCl_3) : δ 308,2 (quint., $\text{Ru}=\underline{\text{C}}$,

$^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz) ; 215,4 (s, $\text{Ru}=\text{C}=\underline{\text{C}}$) ; 161,0 (s, $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\underline{\text{C}}$) ; 144,7-127,9 (Ph) ; 27,3 (m, CH_2 , $|^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PCl}} = 23$ Hz).
 IR : 1909 (s, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 838 (s, ν_{PF}) cm^{-1} .
 UV/vis (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) 274 (49900, $\pi \rightarrow \pi^*$ phényles), 505 (18000, MLCT) nm ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$).
 Voltampérométrie cyclique : (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, V vs. ferrocène) : $E_{\text{red}}^{\circ} = -1,03$ V ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} \approx 1$, $\Delta E_p \approx 60$ mV) [5b].

Mécanisme

La formation du composé allénylidène est expliquée par la dissociation d'une liaison $\text{Ru}-\text{Cl}$ à l'aide d'un sel décoordinant (NaPF_6 , précipitation de NaCl) suivie de la coordination η^2 de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ de l'alcool au métal. La migration [1,2] de l'hydrogène terminal conduit à l'intermédiaire α -hydroxy vinylidène qui se déshydrate spontanément (figure 6).

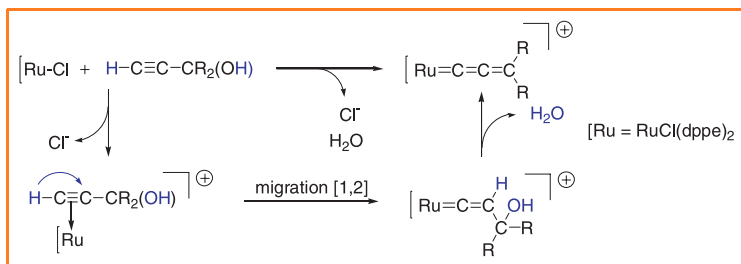


Figure 6.

Préparation du précurseur $cis-[Cl_2(dppe)_2Ru^{II}]$ (2 étapes)

Synthèse de $[Cl_2Ru(DMSO)_4]$

Dans un tube de Schlenk, placer 4,85 g (18,5 mmoles) de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ et 20 mL de DMSO désaéré. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 min. A l'aide d'une spatule, bien écraser les agrégats pouvant se former. Le mélange est ensuite porté au reflux pendant 20 min, il devient progressivement rouge sombre. Le volume de DMSO est alors réduit sous vide jusqu'à l'apparition d'un précipité rouge sombre (chauffer légèrement si nécessaire pour diminuer le volume). Ajouter 60 mL d'acétone pour précipiter $[Cl_2Ru(DMSO)_4]$. Le solide obtenu est filtré à l'air, lavé avec de l'acétone (3 × 20 mL), du pentane (2 × 20 mL) et séché. On récupère environ 5,00 g d'une poudre jaune pâle (56 %).

Synthèse de $cis-[Cl_2(dppe)_2Ru^{II}]$

Dans un tube de Schlenk, placer 5,00 g (10,3 mmoles) de $[Cl_2Ru(DMSO)_4]$ et 8,20 g de dppe (20,6 mmoles). Après ajout de 250 mL de toluène distillé et désaéré, le mélange réactionnel est agité pendant 6 h à 80 °C, en milieu clos. La suspension jaune orangée devient jaune poussin. Après refroidissement à l'aide d'un bain de glace, le solide est filtré à l'air, lavé avec de l'éther (4 × 50 mL) et séché. On récupère 9,87 g (99 %) de $cis-[Cl_2(dppe)_2Ru^{II}]$ sous forme d'une poudre jaune stable à l'air.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (121 MHz, $CDCl_3$) : δ 38,1 (t, $^2J_{pp} = 20$ Hz), 52,7 (t, $^2J_{pp} = 20$ Hz).

NB: Il peut se former un peu de composé $trans-[Cl_2(dppe)_2Ru^{II}]$ (s, 45,3 ppm).

Risques de la manipulation

La manipulation ne présente pas de risques particuliers si les règles élémentaires de sécurité sont respectées : utilisation d'un local ventilé (solvants), port de la blouse et des lunettes (montages en surpression et/ou sous vide).

Liste des produits

Manipulation : $NaPF_6$ (irritant), 1,1-diphényl-prop-2-yne-1-ol (irritant), CH_2Cl_2 (toxique), éther (toxique, inflammable), pentane (toxique, inflammable).

Électrochimie : nBu_4NPF_6 (corrosif), CH_2Cl_2 , ferrocène (toxique).

RMN : $CDCl_3$ (toxique).

Précurseur : $RuCl_3 \cdot 6H_2O$ (corrosif), dppe (irritant), DMSO (irritant), toluène (toxique, inflammable), acétone (irritant, inflammable), éther, pentane.

Liste du matériel

Une rampe vide/argon équipée, une pompe à palettes (pour 2 rampes), 2 tubes de Schlenk, 1 barreau aimanté, 1 agitateur magnétique, 1 seringue en verre (50 mL), 1 erlenmeyer, 1 canule filtrante, papier filtre, septums.

Références

- [1] Bruce M.I., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, p. 2797.
- [2] (a) Bruneau C., Picquet M., Dixneuf P.-H., *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, p. 3891 ; (b) Bruneau C., Dixneuf P.-H., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, p. 311.
- [3] Paul F., Lapinte C., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, p. 431.
- [4] Fillaut J.-L., Price M., Johnson A.L., Perruchon J., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 739.
- [5] (a) Touchard D., Haquette P., Daridor A., Romero A., Dixneuf P.-H., *Organometallics*, **1998**, *17*, p. 3844 ; (b) Rigaut S., Maury O., Touchard D., Dixneuf P.-H., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 373 ; (c) Rigaut S., Monnier F., Mousset F., Touchard D., Dixneuf P.-H., *Organometallics*, **2002**, *21*, p. 2657.
- [6] (a) Rigaut S., Le Pichon L., Daran J.-C., Touchard D., Dixneuf P.-H., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 1206 ; (b) Rigaut S., Massue J., Touchard D., Fillaut J.-L., Golhen S., Dixneuf P.-H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, p. 4513.



S. Rigaut



M. Hissler

Stéphane Rigaut est maître de conférences, **Daniel Touchard**, professeur et **Muriel Hissler**, maître de conférences au Laboratoire de chimie de coordination et de catalyse de Rennes*.



D. Touchard

* Laboratoire de chimie de coordination et de catalyse, UMR CNRS 6509, Institut de chimie de Rennes, Campus de Beaulieu, Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex.
E-mail : stephane.rigaut@univ-rennes1.fr